

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.


**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PROCESS AND DEVICE FOR MEASURING ISOTOPE RATIOS

Patent Number: ☐ US5146294
Publication date: 1992-09-08
Inventor(s): GRISAR ROLAND (DE); RIEDEL WOLFGANG (DE)
Applicant(s): FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Requested Patent: ☐ DE4012454
Application Number: US19910678118 19910401
Priority Number(s): DE19904012454 19900419
IPC Classification: G01N21/35
EC Classification: G01N21/39, G01N33/00D2C
Equivalents:

Abstract

A process and device for measuring the isotope ratio, specifically of stable isotopes, of chemical substances in a gas to be examined, the process including alternately charging a sample cell with a reference gas and a measuring gas containing the gas to be examined; adding a metrologically neutral gas to the gas to be examined; varying the mixing ratio of this measuring gas by changing the share of neutral gas being added;

and calculation of the isotope ratio V_p of the substance according to the equation:  The device includes a White cell having mirrors on each end of the longitudinal length of the cell, a pair of first beam openings located on a longitudinal end, a pair of second beam openings in spaced parallelism on the longitudinal sides of the White cell and a gas inlet and gas outlet located near each mirror.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 40 12 454 C 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
G 01 N 33/00
G 01 N 21/31
G 01 J 3/42

②1 Aktenzeichen: P 40 12 454.1-52
②2 Anmeldetag: 19. 4. 90
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 8. 8. 91

DE 40 12 454 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 8000 München, DE

⑦4 Vertreter:
Rackette, K., Dipl.-Phys. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 7800
Freiburg

⑦2 Erfinder:
Grisar, Roland, Dr., 7800 Freiburg, DE; Riedel,
Wolfgang, 7844 Neuenburg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 37 34 401 C2
Robert R. Wolfe: »Tracers in Metabolic Research-
Radioisotope and Stable Isotope/Mass Spectrometry
Methods«, Alan R. Liss Inc., New York(1984),
Kapitel 16;
Appl. Phys. Lett. 48, S. 619 (1986);

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Messung von Isotopenverhältnissen

⑤7 Ein Verfahren zur Messung des Isotopenverhältnisses,
insbesondere stabiler Isotope, von chemischen Stoffen in
einem zu untersuchenden Gas umfaßt mehrere Verfahrensschritte,
nämlich - das Speisen einer Probenzelle mit einem
Referenzgas und einem das zu untersuchende Gas enthaltende
Meßgas im zeitlichen Wechsel - das Hinzufügen eines
meßneutralen Gases zu dem zu untersuchenden Gas zur
Erzeugung des Meßgases durch Mischung dieser beiden
Gase - das Ändern des Mischungsverhältnisses dieses
Meßgases durch Verändern des Anteils des hinzuzufügenden
neutralen Gases derart, daß der erfaßte Gehalt des
Stoffes an dem einen Isotop 1 im Referenzgas R_1 und im
Meßgas M_1 im wesentlichen gleich ist, und schließlich - das
Berechnen des Isotopenverhältnisses V_p des Stoffes aus
dem im zeitlichen Wechsel erfaßten Gehalt des Stoffes an
dem anderen Isotop 2 im Referenzgas R_2 und im Meßgas M_2
unter Einbeziehung des bekannten Isotopenverhältnisses V_R
des Referenzgases gemäß der Gleichung:

$$V_p = V_R \cdot \left(1 + \frac{M_2 - R_2}{R_2} \right) \cdot \left(1 + \frac{M_1 - R_1}{R_1} \right)^{-1}$$

Diese Nullmethode gestattet die hochgenaue Erfassung des
relativen Isotopenverhältnisses V_p , wobei auftretende Störungen
im Versuchsablauf wie z. B. Temperaturschwankungen
keinen Einfluß auf das Meßergebnis zeigen.

DE 40 12 454 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung des Isotopenverhältnisses, insbesondere stabiler Isotope, von chemischen Stoffen in einem zu untersuchenden Gas, welches die folgenden Verfahrensschritte aufweist:

- 5 – Speisen einer Probenzelle mit einem Referenzgas und einem das zu untersuchende Gas enthaltende Meßgas im zeitlichen Wechsel, und
- Erfassen des Gehaltes an Isotopen des Stoffes in den im zeitlichen Wechsel vorliegenden Gasen;

10 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Ein solches Verfahren ist aus dem Kapitel 16 des Buches "Tracers in Metabolic Research — Radioisotope and Stable Isotope/Mass Spectrometry Methods" von Robert R. Wolfe, Alan R. Liss Inc., New York (1984) bekannt. Ein Referenzgas liegt in einer Referenzgaszelle und ein Meßgas in einer Meßgaszelle vor. Der Druck in diesen beiden Zellen wird über eine sie verbindende und zu einer Pumpe führenden Vakuumleitung aneinander

15 angeglichen. Über jeweils eine Kapillarleitung wird ein molekularer Gasstrom von den Zellen zu einem Schaltventil geführt, dessen Ausgang zu einem Massenspektrometer hinleitet, in dem die Isotope auf Grund ihrer verschiedenen Massen unterschiedlich beschleunigt und räumlich auf verschiedenen Detektoren getrennt werden.

Mit dem Massenspektrometer wird in zeitlicher Aufeinanderfolge das Meßgas und das Referenzgas nacheinander zyklisch analysiert. Damit kann die Genauigkeit der Messung erhöht werden, da alle Versuchsbedingungen des Massenspektrometers, wie z. B. der Zustand der Quelle, der Analysatormittel etc., während der Durchführung der Messung mit dem Meßgas und dem Referenzgas konstant gehalten werden können.

Je kürzer der Zeitabstand zwischen dem Umschalten gewählt wird und je höher die Anzahl der durchgeführten zyklischen Messungen ist, desto besser wird die Genauigkeit des erfaßten Isotopenverhältnisses. Das Verfahren weist daher den Nachteil auf, daß bei längeren Periodendauern zwischen dem Umschalten die gleichen Versuchsbedingungen des nachgeschalteten Isotopenanalysatormittels nicht gewährleistet werden können.

Dies ist insbesondere beim Einsatz des bekannten Verfahrens bei infrarot-spektroskopischer Bestimmung des Isotopenverhältnisses von Nachteil, da hier Schwankungen der Versuchsbedingungen wie die der Frequenz- und Intensitätskonstanz des Lasers z. B. auf Grund der Temperatur des Laserdiodenchips schon in kurzen Zeitperioden auftreten können.

Aus "High resolution infrared diode laser spectroscopy for isotope analysis — Measurement of isotopic carbon monoxide" aus Appl. Phys. Lett. 48, Seite 619 (1986) ist die Erfassung des Isotopenverhältnisses stabiler Isotope bei dem Einsatz eines durchstimmbaren Infrarot-Diodenlasers bekannt. Das bekannte System benutzt einen temperaturstabilisierten Bleisalz-Diodenlaser und eine zweigeteilte Probenzelle mit jeweils einem vorgegebenen Lichtweg durch die zwei verschieden langen Abschnitte der Probenzelle.

Üblicherweise liegen die interessierenden gasförmigen Stoffe hauptsächlich in einer vorbestimmten natürlichen Isotopenzusammensetzung vor, die neben einem Hauptisotop nur Spuren von anderen Isotopen aufweist, deren Konzentration häufig um einen Faktor in der Größenordnung von 100 kleiner ist. Daher dient der lange Lichtweg der Verstärkung der Extinktion des gering auftretenden Isotops, um die relative Stärke der Extinktionen der einzelnen Isotope aneinander anzugleichen und die Meßempfindlichkeit der Detektoren in ähnlicher Weise auszunutzen.

Der Bleisalz-Diodenlaser beaufschlagt im Wechsel den langen und den kurzen Arm der das Meßgas enthaltenden Probenzelle. Durch Verschieben der Probenzelle durchquert der Laserstrahl entweder den kurzen oder den langen Arm der Probenzelle und beaufschlagt einen Detektor. Aus der jeweiligen Extinktion des Laserstrahls kann über das Lambert-Beer'sche Gesetz die Konzentration der einzelnen Isotope errechnet werden. Der relative Fehler der so gemessenen Isotopenverteilung ist beim Stand der Technik mit 2,5 Promille und ist damit um einen Faktor 25 größer als der entsprechende Fehler bei der massenspektrometrischen Messung.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das bei verkürzter zyklischer Meßzeit eine höhere Genauigkeit bei der Erfassung des relativen Isotopenverhältnisses aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß für ein Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß die folgenden weiteren Verfahrensschritte hinzutreten:

- 55 Hinzufügen eines meßneutralen Gases zu dem zu untersuchenden Gas zur Erzeugung des Meßgases durch Mischung dieser beiden Gase,
- Ändern des Mischungsverhältnisses des Meßgases durch Verändern des Anteils des hinzuzufügenden neutralen Gases derart, daß der erfaßte Gehalt des Stoffes an dem einen Isotop 1 im Referenzgas R_1 und im Meßgas M_1 im wesentlichen gleich ist, und
- 60 Berechnen des Isotopenverhältnisses V_P des Stoffes aus dem im zeitlichen Wechsel erfaßten Gehalt des Stoffes an dem anderen Isotop 2 im Referenzgas R_2 und im Meßgas M_2 unter Einbeziehung des bekannten Isotopenverhältnisses V_R des Referenzgases gemäß der Gleichung:

$$V_P = V_R \cdot \left(1 + \frac{M_2 - R_2}{R_2}\right) \cdot \left(1 + \frac{M_1 - R_1}{R_1}\right)^{-1}$$

Dadurch, daß das Meßgas während der Messung durch ein meßneutrales Gas verdünnt wird, können die Konzentrationen des Isotops 1 im Referenzgas und im Meßgas rekursiv einander angenähert werden. Vorteil-

hafterweise handelt es sich bei dem Isotop 1 um das in einer höheren Konzentration als das Isotop 2 auftretende Isotop des zu untersuchenden Stoffes im Gas.

Nach einer gewissen Zeitdauer dieses Verfahrensschrittes liegt eine ungefähre Gleichheit der Isotopenkonzentrationen des Isotops 1 im Referenzgas und im Meßgas vor. Dann werden neben einer dauernden Überwachung der Gleichheit dieser Konzentrationen des Isotops 1 im Referenzgas und im Meßgas die Konzentrationen des Isotops 2 im Referenzgas und im Meßgas erfaßt und gemäß der oben angegebenen Gleichung aus dem bekannten Isotopenverhältnis des Referenzgases das gesuchte Isotopenverhältnis errechnet.

Dadurch ist es möglich, das relative Isotopenverhältnis in bezug auf das Isotopenverhältnis des Referenzgases in kürzerer Zeit genauer zu bestimmen.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist im Anspruch 7 angegeben. Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das Verfahren bei einem Infrarot-Laserspektrometer eingesetzt. Ein solches Spektrometer weist den Vorteil auf, daß es wesentlich kleiner als ein Massenspektrometer ist und daher in einfacher Weise zum Beispiel an das Bett eines Patienten herangefahren werden kann, so daß der Patient oder eine Atemgasprobe des Patienten nicht zu dem unhandlichen Massenspektrometer-Untersuchungsgerät gebracht werden muß. Dabei wird als Probenzelle eine White-Zelle benutzt, bei der ein Laserstrahl geteilt wird, und die beiden resultierenden Lichtstrahlen im wesentlichen im rechten Winkel zueinander die Zelle durchqueren. Der eine Laserstrahl durchquert die White-Zelle z. B. 8- oder 16mal gefaltet, während der andere Laserstrahl rechtwinklig zu dem gefalteten Laserstrahl die White-Zelle durchstrahlt. Damit ist es bei einer kompakten Zelle von $6 \times 2 \times 1$ Zentimeter bei 16 Durchläufen des gefalteten Laserstrahls möglich, einen Laufwegunterschied der Lichtwege in der Probenzelle von knapp 100 zu erreichen. Damit ist es möglich, z. B. bei CO_2 , die sehr unterschiedlichen Isotopenkonzentrationen von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ bei vorgegebenen Linien in ihrer Extinktionswirkung aneinander anzugleichen und mit hoher Genauigkeit infrarot-spektrometrisch zu erfassen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine Vorrichtung zur Durchführung des Meßverfahrens,

Fig. 2 eine zeitaufgelöste Darstellung von Meßsignalen,

Fig. 3 ein Blockschaltbild der Meßvorbereitung,

Fig. 4 eine schematische Ansicht eines Infrarot-Laserspektrometers zur Durchführung des Verfahrens, und

Fig. 5 eine White-Zelle beim Einsatz als Probenzelle gemäß der Fig. 1 und 4.

Die Fig. 1 zeigt ein Blockschaltbild zur Durchführung des Verfahrens zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen am Beispiel des CO_2 . Es ist selbstverständlich auch möglich, die Isotopenverhältnisse von anderen gasförmigen Stoffen zu untersuchen, so z. B. des SO_2 , des NO oder des CO . Das Verfahren kann sowohl bei einer massenspektrometrischen als auch bei einer infrarot-spektrometrischen Untersuchung angewandt werden.

Die in der Fig. 1 gezeichnete Darstellung dient der Kontrolle des Grades der Anreicherung an $^{13}\text{CO}_2$ im Atemgas eines Patienten. Dieser füllt einen Atemgasvorratsbehälter 1 mit seinem wieder ausgeatmeten Atemgas, welches über eine Leitung 2 und ein erstes Dosierventil 3 in einen Atemgaszwischenbehälter 4 geleitet wird.

Ein meßneutrales Gas, wie zum Beispiel Stickstoff oder künstliche Luft, ist in einem Vorratsbehälter 5 aufbewahrt. Der meßneutrale Stickstoff ist über eine Zuleitung 6 und ein zweites Dosierventil 7 in den Atemgaszwischenbehälter 4 einleitbar.

Der Atemgaszwischenbehälter 4 ist über eine Meßgasleitung 8 mit einem T-förmigen Umschaltventil 9 verbunden. An dem anderen Eingang des Umschaltventils 9 ist ein Referenzgasbehälter 10 über eine Referenzgasleitung 8' angeschlossen. Das Umschaltventil 9 leitet entweder das im Atemgaszwischenbehälter 4 zwischen- gespeicherte Mischgas aus Atemgas und meßneutralem Gas oder das im Referenzgasbehälter 10 gespeicherte Referenzgas über eine Zuleitung 11 in eine Doppelprobenzelle 12. Nach dem Hindurchströmen durch diese wird das Gas über ein Drosselventil 13 zu einer ableitenden Pumpe 14 geleitet. Bei einem massenspektrometrischen Verfahren wird die Doppelprobenzelle 12 durch die Ionisierkammer des Massenspektrometers ersetzt.

Die strichlierte Linie 15 deutet ein Druckausgleichsmittel zwischen dem Referenzgasbehälter 10 und dem Atemgaszwischenbehälter 4 an. Dies bedeutet, daß in der Zeichnung nicht dargestellte Zwischenvolumina der Behälter 4 und 10 von einer in der Zeichnung ebenfalls nicht dargestellten Pumpe abgesaugt werden, so daß das in den Leitungen 8 und 8' zu dem Umschaltventil 9 strömende Gas jeweils den gleichen Druck aufweist.

Die Gesamtheit der Behälter 1, 4, 5 und 10, die Ventile 3 und 7 sowie die Doppelprobenzelle 12 sind auf eine konstante Temperatur geregelt. Dies ist durch das strichlinierte Rechteck eines Isolationsbehälters 16 angedeutet. Eine geeignete Regeltemperatur sind zum Beispiel 40 Grad Celsius, die mit einer Genauigkeit von z. B. einem halben Grad Celsius gehalten wird.

Die Dosierventile 3 und 7, das Umschaltventil 9 sowie das Drosselventil 13 sind über Steuerleitungen an eine Auswerte- und Regeleinheit 20 angeschlossen.

Der Druck des in der Doppelprobenzelle 12 jeweils befindlichen Gases liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen 1 und 100 Millibar und in der beschriebenen Ausführungsform bei ungefähr 50 Millibar. Ein Druckmesser 17 erfaßt den Innendruck in der Probenzelle 12 und sein Ausgangssignal beaufschlagt die Auswerte- und Regeleinheit 20.

Das Meßprinzip des Verfahrens wird in den Fig. 2 und 3 erläutert, wobei in der Fig. 2 zeitliche Abläufe von Meß- und Steuersignalen dargestellt sind, während die Fig. 3 ein Flußdiagramm der Meßvorbereitung und der Messung zeigt.

Die Kurven 31 und 32 in der Fig. 2 zeigen den zeitlichen Verlauf der Stellung des Umschaltventils 9. Zum Zeitpunkt 33 schaltet das Umschaltventil 9 gemäß der Kurve 31 für seine Meßgasseite M mit der Zuleitung 8 von "Geschlossen" auf "Geöffnet", während die Kurve 32 das Schließen der Zuleitung 8' des Referenzgaszweiges R des Umschaltventils 9 anzeigt. Die Frequenz des Wechsels, die durch den zeitlichen Abstand der periodisch sich wiederholenden Zeitpunkte 34 und 33 gegeben ist, kann bei dem nachfolgend beschriebenen Infrarot-Spek-

trometer mehrere Hertz betragen, so daß eine dichte Aufeinanderfolge verschiedener Meßzustände möglich ist.

Die Kurven 40 und 41 zeigen die Signale der Meßkanäle des $^{12}\text{CO}_2$ und des in einer weitaus geringeren Konzentration auftretenden $^{13}\text{CO}_2$ in dem Atemgas eines Patienten. In den Abschnitten 42 bzw. 43 ist die $^{12}\text{CO}_2$ - bzw. $^{13}\text{CO}_2$ -Konzentration im Referenzgas dargestellt, während in den Bereichen 44 und 45 die entsprechenden Bereiche im Meßgas gezeigt sind. Die zeitliche Abhängigkeit der Meßsignale ist eine direkte Folge des Umschaltens des Umschaltventils 9 zwischen der Zuleitung des Referenzgases 8' und des Atemmischgases 8.

Wie in der Fig. 2 deutlich zu erkennen ist, ist die Konzentration des $^{12}\text{CO}_2$ im Referenzgas höher als im Meßgas, während die Konzentration des $^{13}\text{CO}_2$ im Meßgas höher als im Referenzgas ist. Dabei ist jedoch die absolute Skala und damit die Höhe der Stufen der Signale in den beiden Kanälen willkürlich gewählt. Es ergibt sich eine Stufe 46 zwischen den Konzentrationen des $^{12}\text{CO}_2$ im Referenzgas R und im Meßgas M und eine Stufe 47 im Unterschied zwischen den entsprechenden Konzentrationen des $^{13}\text{CO}_2$.

Die Fig. 3 zeigt ein Flußdiagramm, das die Durchführung des Verfahrens veranschaulicht. Zu Beginn des Verfahrens wird reines Atemgas aus dem Atemgasbehälter 1 über den Atemgaszwischenbehälter 4 im Wechsel zum Referenzgas aus dem Behälter 10 über das Umschaltventil 9 in die Doppelprobenzelle 12 geleitet. Hierfür steht im Flußdiagramm der Anfangsschritt 50. Anschließend wird über die Dosierventile 3 und 7 die Menge des Atemgases aus dem Behälter 1 verringert, und die Menge des neutralen Meßgases, zum Beispiels Stickstoff, aus dem Behälter 5 erhöht. Dieser Regelschritt ist durch das Kästchen 51 dargestellt. Als Ausgangssignal der Doppelmeßzelle 12 werden nur die Konzentrationen des $^{12}\text{CO}_2$ -Kanals, d. h. die Kurve 40 bzw. ihre Werte 42 und 44 ausgewertet. Sollte die Höhe der Stufe 46, die den Konzentrationsunterschied zwischen Meß- und Referenzgas $^{12}\text{CO}_2$ darstellt, geteilt durch die Konzentration des CO_2 im Referenzgas, größer als zum Beispiel ein Hunderstel oder fünf Tausendstel sein, so wird in einem Regler 53 der Öffnungszustand der Dosierventile 3 und 7 weiter verändert, so daß zusätzlicher Stickstoff, bzw. weniger Stickstoff dem Atemgas im Atemgaszwischenbehälter 4 zugemischt wird, was einem weiteren Regelschritt des Kästchens 51 entspricht.

Ist dann zu einem Zeitpunkt im Regelkreis 52 die Bedingung erfüllt, daß die Differenz der Konzentrationen kleiner als ein Hunderstel der entsprechenden Konzentration des Referenzgases ist, so wird in den Meßmodus 55 übergegangen, in dem gemäß der Gleichung

$$V_P = V_R \cdot \left(1 + \frac{M_2 - R_2}{R_2}\right) \cdot \left(1 + \frac{M_1 - R_1}{R_1}\right)^{-1}$$

das Konzentrationsverhältnis des Meßgases V_P aus dem bekannten Konzentrationsverhältnis des Referenzgases V_R errechnet wird. Dabei kennzeichnet R_1 bzw. R_2 entsprechend den Bezugszeichen 42 und 43 den Gehalt des Stoffes an dem Isotop 1 bzw. 2 im Referenzgas, M_1 bzw. M_2 mit den Bezugszeichen 44 und 45 der Signalwerte den Gehalt an dem Isotop 1 bzw. 2 im Meßgas. Dadurch ist eine Art Nullmethode realisiert, bei der die eine, vorteilhafterweise hohe Isotopenkonzentration des Meßgases und des Referenzgases aneinander angeglichen werden und die geringe Isotopenkonzentration hochempfindlich nachgewiesen werden kann.

Die Fig. 4 zeigt den optischen und elektronischen Aufbau eines Infrarot-Laserspektrometers im Einsatz mit einem vakuumtechnischen Aufbau gemäß Fig. 1. An das in der Fig. 1 gezeichnete Umschaltventil 9 ist die Doppelprobenzelle 12 angeschlossen, die in einer vorteilhaften Ausführungsform eine White-Zelle ist. Das aus dem Umschaltventil 9 strömende Gas wird an einem Ende 61 der White-Zelle in diese eingeleitet und an einem anderen Ende 62 der White-Zelle 12 aus ihr heraus über das Drosselventil 13 zur Pumpe 14 geleitet, so daß das aus dem Umschaltventil 9 stammende Gas durch die gesamte White-Zelle 12 hindurchströmt und eventuell andere vorher in ihr enthaltende Gase hinaustreibt.

Ein Diodenlaser 65, der über eine in der Figur nicht gezeichnete Temperaturregelung auf einer konstanten Temperatur geregelt ist, wird von einer Laserstromversorgung 66 angesteuert, die über eine Steuerleitung mit der Steuer- und Auswerteeinheit 20 verbunden ist. Die Temperaturregelung hält die Temperatur z. B. in der Nähe der Temperatur des Isolationsbehälters 16 von z. B. 40° Celsius.

Vorteilhafterweise wird die Laserdiode 65 im Pulsbetrieb mit Rechteckimpulsen gespeist. Daraus ergibt sich eine jeweils langsam ansteigende Frequenz des erzeugten Laserstrahls während der Pulsdauer, so daß über zwei beieinanderliegende Absorptionslinien des $^{12}\text{CO}_2$ und des $^{13}\text{CO}_2$ in der Frequenz hinübergestrichen werden kann. Der Frequenzhub beträgt dabei z. B. 0,4 cm^{-1} . Die Laserfrequenz ist dabei vorzugsweise so gewählt, daß sich die Absorptionsstärken der jeweiligen Absorptionslinien des $^{12}\text{CO}_2$ und des $^{13}\text{CO}_2$ bei ändernder Temperatur möglichst ähnlich oder gleichartig verändern. Dies wird dadurch erreicht, daß vorzugsweise ein Linienpaar ausgewählt wird, bei dem $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ dieselbe Rotationsquantenzahl im P- bzw. im R-Zweig desselben Vibrations-Überganges aufweisen.

Beim CO_2 ist es, wie auch bei vielen anderen zu untersuchenden Gasen so, daß die eine Isotopkomponente, $^{12}\text{CO}_2$, in der Natur erheblich häufiger auftritt als die andere Isotopkomponente, $^{13}\text{CO}_2$, mit der z. B. markiert wird. Daher ist es, um ähnliche, gut auswertbare Extinktionsstärken zu erhalten, notwendig, daß der Meßweg des schwach auftretenden Isotops erheblich länger als der Meßweg des anderen Isotops ist.

Das von der Laserdiode 65 stammende Licht ist daher in zwei Strahlen 56 und 57 aufgeteilt, von denen der eine Strahl 56 quer durch die White-Zelle 12 auf einen ersten Detektor 71 für das $^{12}\text{CO}_2$ fällt, dessen Ausgangssignal über einen Verstärker 72 auf eine Integrativauswerteschaltung 73 und die Frequenzstabilisierung 74 geleitet wird, während der zu dem $^{13}\text{CO}_2$ gehörende Laserstrahl 57 mehrmals gefaltet durch die White-Zelle 12 hindurchtritt und auf einen zweiten Detektor 81 fällt, dessen Ausgangssignal über einen Verstärker 82 ebenfalls der Integrativ-Auswertung 73 zugeführt wird.

Das zum $^{12}\text{CO}_2$ zugehörige Absorptionssignal, das aus dem in der Zeit frequenzabhängigen Gesamtabsorptionssignal zum Beispiel durch eine Zeitsteuerung ausgeblendet werden kann, dient über die Frequenzstabilisie-

nung 74 der Stabilisierung der Laserdiode 65, indem damit ein Steuersignal 75 erzeugt wird, das die Laserstromversorgung 66 beaufschlagt. Diese Laserdiodenregelung kann zum Beispiel der DE-PS 37 34 401 entnommen werden.

In der Integrativ-Auswertung 73 entstehen aus dem Gesamtabsorptionssignal jeder einzelnen Absorptionslinie die in der Fig. 2 dargestellten, der Konzentration proportionalen Signale 40 und 41. Diese werden einem Zweikanal-Lock-In-Verstärker 85 zugeführt, der andererseits ein Signal der Meßablaufsteuerung 86 erhält, das die Information über das zur Zeit in der Probenzelle 12 vorliegende Gas enthält. Der Zweikanal-Lock-In-Verstärker ist mit der Steuer- und Auswerteeinheit 20 und der Meßwertausgabe 87 verbunden.

Die Steuer- und Auswerteeinheit 20 gibt periodisch ein Steuersignal an die Meßablaufsteuerung 86, die demgemäß das Umschaltventil 9 umschaltet. Gleichzeitig wird mit einer höheren Frequenz von z. B. 1 Kilohertz die Laserstromversorgung 66 und die Frequenzstabilisierung 74 angesteuert, so daß der Laser pulsweise eine Frequenzrampe hinaufführt, die den interessierenden Frequenzbereich der zwei Absorptionsmaxima des $^{12}\text{CO}_2$ und des $^{13}\text{CO}_2$ ohne einen Frequenzsprung überstreicht.

Die Fig. 5 zeigt eine in der Fig. 4 nur schematisch dargestellte White-Zelle 12 in einer perspektivischen Ansicht. Der Eingangsstrahl 57 des $^{13}\text{CO}_2$ tritt durch eine Fensteröffnung 90 in die White-Zelle 12 hinein und wird von dem geteilten Endspiegel 91 zurückreflektiert. Der von dem Endspiegel 91 zurückreflektierte Strahl 92 wird von dem auf der Seite der besagten Fensteröffnung 90 angebrachten Spiegel 93 erneut auf den geteilten Spiegel 91 zurückreflektiert, so daß der Strahl nach 8 bzw. 16 Durchgängen durch die White-Zelle 12 diese durch eine weitere Fensteröffnung 90 verläßt. Mit diesem Strahl, der einen langen Laufweg durch das absorbierende Gas aufweist, wird die Extinktion des schwach auftretenden Isotops erfaßt.

Rechtwinklig dazu tritt durch das Volumen der White-Zelle 12 der Laserstrahl 56, der die zum $^{12}\text{CO}_2$ -Isotop gehörende Extinktionskurve abtastet. An der White-Zelle 12 sind in der Nähe der Spiegel 91 und 93 die Gaseinlaß- und Gasauslaßöffnungen 61 und 62 angeordnet. Vorteilhafterweise an einander gegenüberliegenden Ecken des Quaders der White-Zelle 12.

Mit einer Länge von 6 Zentimeter, einer Breite von 1 Zentimeter und einer Höhe von 2 Zentimeter kann die White-Zelle in einem Takt in der Größenordnung von 10 Hertz mit Hilfe des Umschalters 9 jeweils mit Meßgas M bzw. mit dem Referenzgas R gefüllt werden, so daß gleiche Versuchsbedingungen für beide Meßzweige gewährleistet sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung des Isotopenverhältnisses, insbesondere stabiler Isotope, von chemischen Stoffen in einem zu untersuchenden Gas, welches die folgenden Verfahrensschritte aufweist:
Speisen einer Probenzelle mit einem Referenzgas und einem das zu untersuchende Gas enthaltende Meßgas im zeitlichen Wechsel, und
Erfassen des Gehaltes an Isotopen des Stoffes in den im zeitlichen Wechsel vorliegenden Gasen,
gekennzeichnet durch die folgenden weiteren Verfahrensschritte:
Hinzufügen eines meßneutralen Gases zu dem zu untersuchenden Gas zur Erzeugung des Meßgases durch Mischung dieser beiden Gase,
Ändern des Mischungsverhältnisses des Meßgases durch Verändern des Anteils des hinzuzufügenden neutralen Gases derart, daß der erfaßte Gehalt des Stoffes an dem einen Isotop 1 im Referenzgas R_1 und im Meßgas M_1 gleich ist, und
Berechnen des Isotopenverhältnisses V_p des Stoffes aus dem im zeitlichen Wechsel erfaßten Gehalt des Stoffes an dem anderen Isotop 2 im Referenzgas R_2 und im Meßgas M_2 unter Einbeziehung des bekannten Isotopenverhältnisses V_R des Referenzgases gemäß der Gleichung:

$$V_p = V_R \cdot \left(1 + \frac{M_2 - R_2}{R_2}\right) \cdot \left(1 + \frac{M_1 - R_1}{R_1}\right)^{-1}$$

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Isotop 1 das in einer höheren Konzentration auftretende Isotop ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erfaßte Gehalt des Stoffes an dem einen Isotop 1 im Referenzgas R_1 und im Meßgas M_1 gleich ist, wenn $(M_1 - R_1)/R_1$ kleiner als 0,01 ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das meßneutrale Gas Stickstoff oder synthetische Luft ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenzelle mit einem ersten Lichtstrahl, dessen Extinktion bei einer Absorptionslinie des Isotops 1 erfaßt wird, und mit einem zweiten Lichtstrahl, dessen Extinktion bei einer Absorptionslinie des Isotops 2 erfaßt wird, voneinander unabhängig durchleuchtet wird, wobei der Isotopengehalt gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz erhalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Laserstrahl einer solchen Wellenlänge verwendet wird, bei der der zu untersuchende Stoff zwei nahe beieinanderliegende Extinktionslinien in einem Vibrationsübergang für zwei ähnliche Rotationsübergangsquantenzahlen der beiden Isotope aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Übergang des einen Isotops im P-Zweig und der Übergang des anderen Isotops im R-Zweig befindet.

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine White-Zelle (12) vorgesehen ist, die in der Nähe ihrer Spiegel (91, 93) jeweils eine Gaseinlaß- (61) bzw. Gasauslaßöffnung (62) aufweist und die neben dem ersten Fensteröffnungspaar (90) für den mehrfach gespiegelt durch die White-Zelle (12) hindurchgehenden ersten Lichtstrahl über ein weiteres, an zwei anderen, auf einander gegenüberliegenden Querseiten angeordneten zweites Fensteröffnungspaar (90') für einen rechtwinklig zum ersten Lichtstrahl die White-Zelle (12) durchquerenden zweiten Lichtstrahl verfügt.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

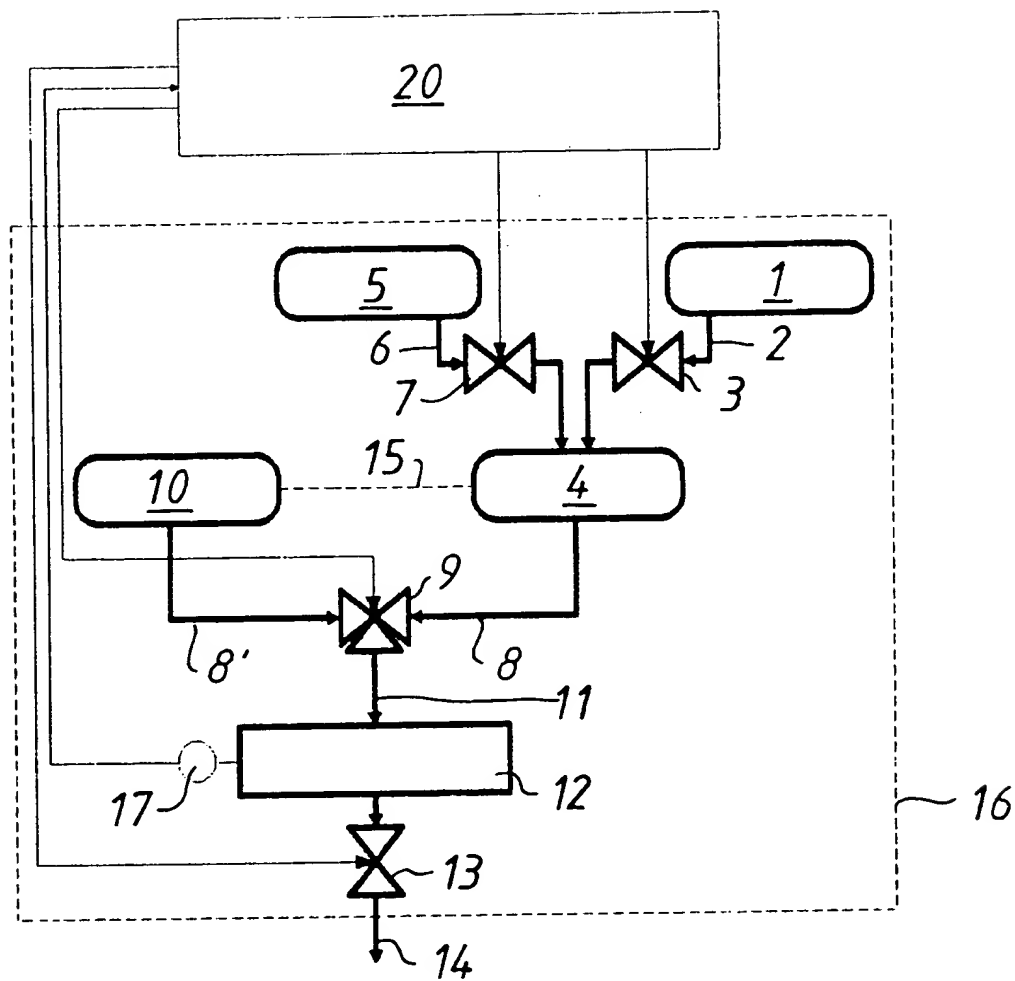


Fig.1

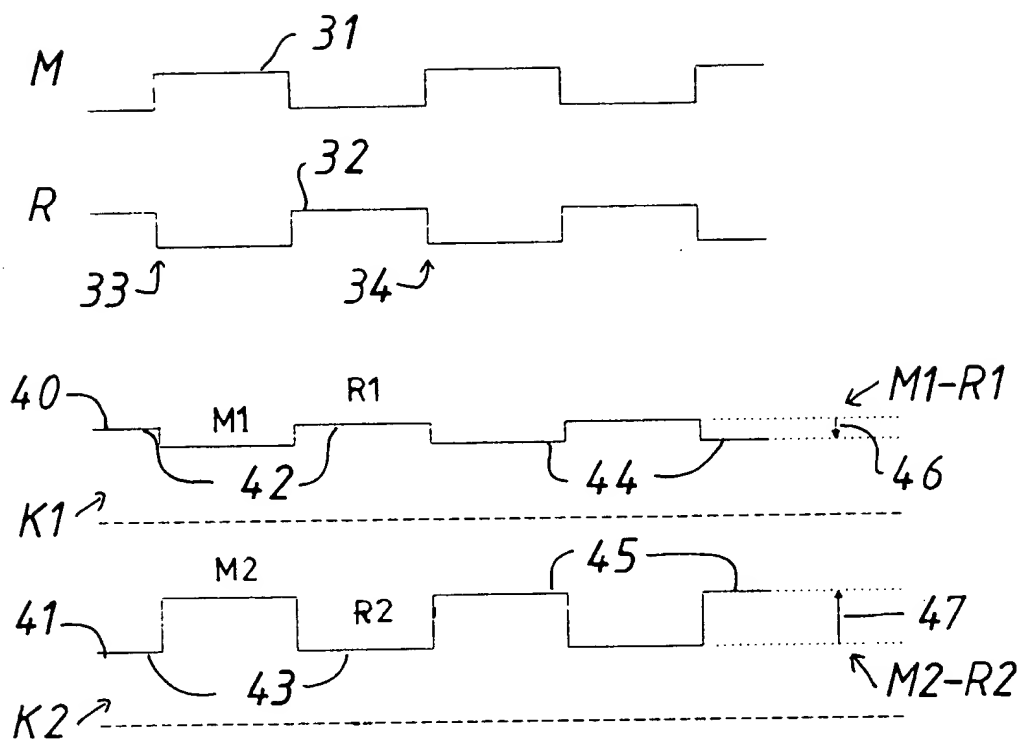


Fig. 2

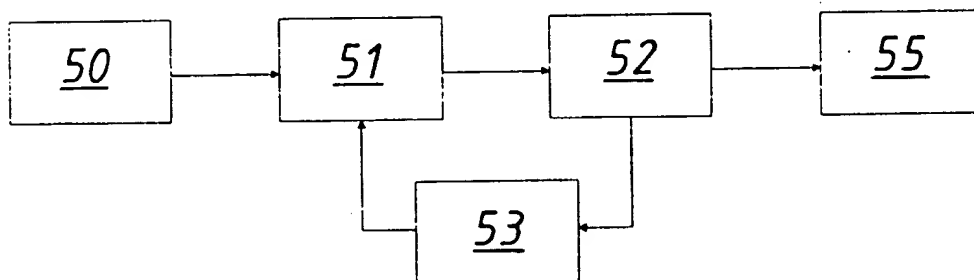


Fig. 3

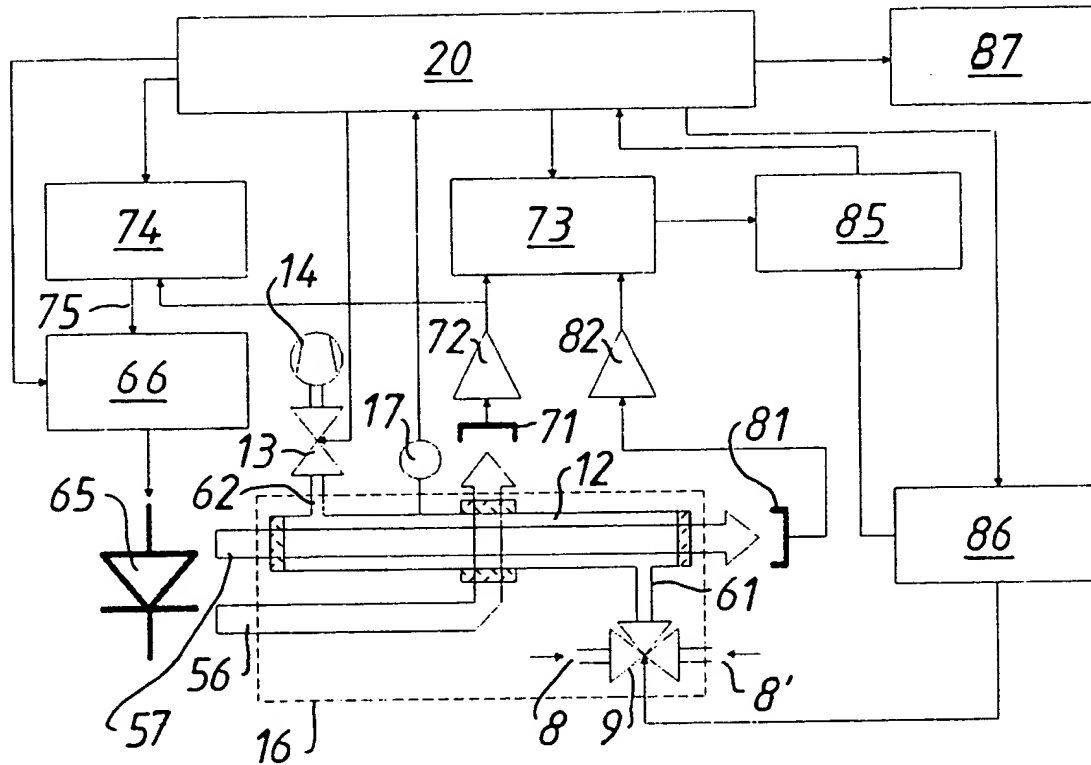


Fig. 4

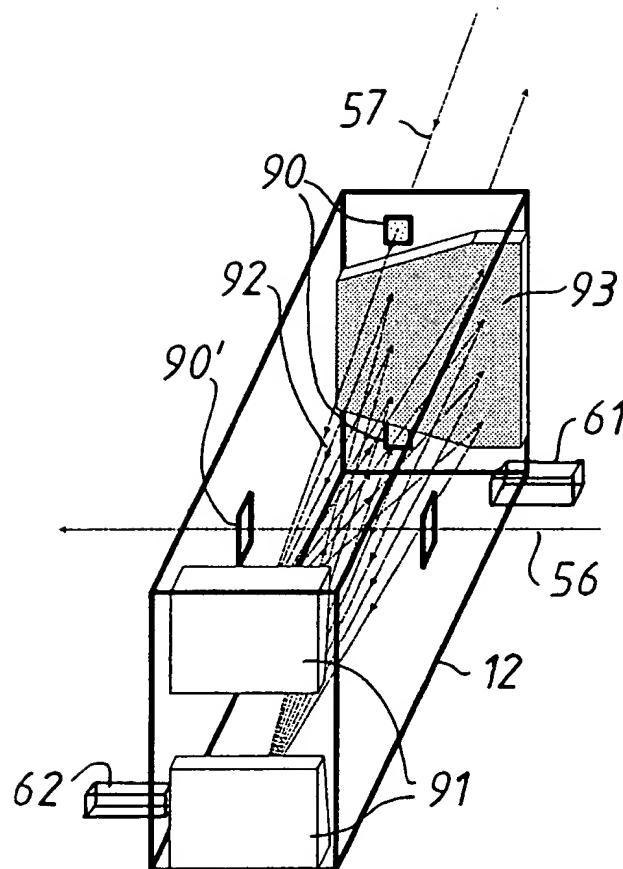


Fig.5